

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 07-233369

(43)Date of publication of application : 05.09.1995

(51)Int.Cl.

C09K 11/61

C09K 11/08

G03B 42/02

G21K 4/00

(21)Application number : 06-281268

(71)Applicant : FUJI PHOTO FILM CO LTD

(22)Date of filing : 20.10.1994

(72)Inventor : HASEGAWA KAZUHIRO
TAKAHASHI KENJI
KOJIMA YASUSHI

(30)Priority

Priority number : 05348854 Priority date : 27.12.1993 Priority country : JP

(54) TETRADECAHEDRAL RARE EARTH-ACTIVATED, ALKALINE EARTH METAL
FLUOROHALIDE-BASED FLUORESCENT MATERIAL OF ACCELERATED
PHOSPHORESCENCE, ITS PRODUCTION AND RADIATIONAL IMAGE CONVERTING PANEL

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain the subject fluorescent material having a basic composition of a specific formula, excellent in sharpness of an image and suitable for a radiational image converting panel, etc.

CONSTITUTION: The objective fluorescent material contains a basic composition expressed by the formula [M11 is ≥ 1 kind of alkaline earth metal selected from the group of Sr and Ca; M1 is Li, Na, K, Rb or Cs; X is Cl, Br or I; Ln is Ce, Pr, Sm, Eu, Gd, Tb, Tm or Yb; (x)=0-0.5; (g)=0-0.05; (z)=0-0.2] and has an aspect ratio of 1.0-2.0.

$$\text{Ba}_{1-x}\text{M}_{11}\text{FX} : y\text{M}^1 : z\text{Ln}$$

Further, the fluorescent material is obtained as follows. At first, an aqueous solution containing BaX2 and a Ln halide is prepared. When x is not 0, further a halide of M11 and when y is not 0, a halide of M1 are each added to the aqueous solution wherein the concentration of BaX2 is ≤ 1.4 mol/L after those halides are dissolved. An aqueous solution of inorganic fluoride, e.g. ammonium fluoride is added to the aqueous solution and the precipitate formed is separated and baked while sintering is prevented.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

14.06.2000

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

Best Available Copy

[Kind of final disposal of application other than
the examiner's decision of rejection or
application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 3258183

[Date of registration] 07.12.2001

[Number of appeal against examiner's decision
of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平7-233369

(43) 公開日 平成7年(1995)9月5日

(51) Int.Cl. ⁴	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 9 K 11/61	C P F	9280-4H		
11/08	B	9280-4H		
G 0 3 B 42/02	B			
G 2 1 K 4/00	M			

審査請求 未請求 請求項の数10 F D (全 12 頁)

(21) 出願番号	特願平6-281268	(71) 出願人	000005201 富士写真フイルム株式会社 神奈川県南足柄市中沼210番地
(22) 出願日	平成6年(1994)10月20日	(72) 発明者	長谷川 和弘 神奈川県足柄上郡開成町宮台798番地 富士写真フイルム株式会社内
(31) 優先権主張番号	特願平5-348854	(72) 発明者	高橋 健治 神奈川県足柄上郡開成町宮台798番地 富士写真フイルム株式会社内
(32) 優先日	平5(1993)12月27日	(72) 発明者	小島 靖 神奈川県足柄上郡開成町宮台798番地 富士写真フイルム株式会社内
(33) 優先権主張国	日本 (J P)	(74) 代理人	弁理士 柳川 泰男

(54) 【発明の名称】 14面体型希土類賦活アルカリ土類金属弗化ハロゲン化物系輝尽性蛍光体、その製造法、および放射線像変換パネル

(57) 【要約】

【目的】 放射線像記録再生方法に利用した場合に、より向上した鮮鋭度を示す希土類付活アルカリ土類金属弗*



[M^{I'}はSr又はCa; M^IはLi、Na、K、Rb又はCs; XはCl、Br又はI; LnはCe、Pr、Sm、Eu、Gd、Tb、Tm又はYb; そして0 ≤ x ≤ 0.5、0 ≤ y ≤ 0.05、および0 < z ≤ 0.2]で

*化ハロゲン化物系輝尽性蛍光体と放射線像変換パネルを提供する。

【構成】基本組成式 (I) :

表わされる14面体型の希土類賦活アルカリ土類金属弗化ハロゲン化物系輝尽性蛍光体、その製造法、およびその輝尽性蛍光体を用いた放射線像変換パネル。

【特許請求の範囲】



〔但し、 M^{II} はSr及びCaからなる群より選ばれる少なくとも一種のアルカリ土類金属を表わし、 M^I はLi、Na、K、Rb及びCsからなる群より選ばれる少なくとも一種のアルカリ金属を表わし、XはCl、Br及びIからなる群より選ばれる少なくとも一種のハロゲンを表わし、LnはCe、Pr、Sm、Eu、Gd、Tb、Tm及びYbからなる群より選ばれる少なくとも一種の希土類元素を表わし、 x 、 y および z は、それぞれ $0 \leq x \leq 0.5$ 、 $0 \leq y \leq 0.05$ 、および $0 < z \leq 0.2$ で表わされる範囲の数値を表わす。〕で表わされる14面体型希土類賦活アルカリ土類金属弗化ハロゲン化物系輝尽性蛍光体。

10



〔但し、 M^{II} はSr及びCaからなる群より選ばれる少なくとも一種のアルカリ土類金属を表わし、 M^I はLi、Na、K、Rb及びCsからなる群より選ばれる少なくとも一種のアルカリ金属を表わし、XはCl、Br及びIからなる群より選ばれる少なくとも一種のハロゲンを表わし、LnはCe、Pr、Sm、Eu、Gd、Tb、Tm及びYbからなる群より選ばれる少なくとも一種の希土類元素を表わし、 x 、 y および z は、それぞれ $0 \leq x \leq 0.5$ 、 $0 \leq y \leq 0.05$ 、および $0 < z \leq 0.2$ で表わされる範囲の数値を表わす。〕で表わされる14面体型希土類賦活アルカリ土類金属弗化ハロゲン化物系輝尽性蛍光体を製造するための下記の工程からなる製造法： BaX_2 とLnのハロゲン化物とを含み、そして上記基本組成式(I)の x が0でない場合には更に M^{II} のハロゲン化物を、そして y が0でない場合には更に M^I のハロゲン化物を、そして y が0でない場合には更に M^I のハロゲン化物を含み、それらが溶解した後のバロゲン化アンモニウム濃度が2.5モル★

20



〔但し、 M^{II} はSr及びCaからなる群より選ばれる少なくとも一種のアルカリ土類金属を表わし、 M^I はLi、Na、K、Rb及びCsからなる群より選ばれる少なくとも一種のアルカリ金属を表わし、XはCl、Br及びIからなる群より選ばれる少なくとも一種のハロゲンを表わし、LnはCe、Pr、Sm、Eu、Gd、Tb、Tm及びYbからなる群より選ばれる少なくとも一種の希土類元素を表わし、 x 、 y および z は、それぞれ $0 \leq x \leq 0.5$ 、 $0 \leq y \leq 0.05$ 、および $0 < z \leq 0.2$ で表わされる範囲の数値を表わす。〕で表わされる14面体型希土類賦活アルカリ土類金属弗化ハロゲン化物系輝尽性蛍光体を製造するための下記の工程からなる製造法：ハロゲン化アンモニウムとLnのハロゲン化物とを含み、そして上記基本組成式(I)の x が0でない場合には更に M^{II} のハロゲン化物を、そして y が0でない場合には更に M^I のハロゲン化物を含み、それらが溶解した後のバロゲン化アンモニウム濃度が2.5モル★

40



〔但し、 M^{II} はSr及びCaからなる群より選ばれる少

50

【請求項1】 基本組成式(I)：



＊【請求項2】 基本組成式(I)におけるLnがCeまたはEuである請求項1に記載の14面体型希土類賦活アルカリ土類金属弗化ハロゲン化物系輝尽性蛍光体。

【請求項3】 アスペクト比が1.0～2.0の範囲にある請求項1に記載の14面体型希土類賦活アルカリ土類金属弗化ハロゲン化物系輝尽性蛍光体。

【請求項4】 アスペクト比が2.0～5.0（ただし、2.0は含まれない）の範囲にある請求項1に記載の14面体型希土類賦活アルカリ土類金属弗化ハロゲン化物系輝尽性蛍光体。

【請求項5】 基本組成式(I)：

※に M^I のハロゲン化物を含み、それらが溶解した後の BaX_2 濃度が1.4モル/L以下の水溶液を調製する工程；上記の水溶液を20～100℃の温度に維持しながら、これに無機弗化物の水溶液を添加して14面体型の希土類賦活アルカリ土類金属弗化ハロゲン化物系蛍光体前駆体結晶の沈殿物を得る工程；上記の前駆体結晶沈殿物を水溶液から分離する工程；そして、分離した前駆体結晶沈殿物を焼結を避けながら焼成する工程。

【請求項6】 無機弗化物が弗化アンモニウムもしくはアルカリ金属の弗化物である請求項5に記載の14面体型希土類賦活アルカリ土類金属弗化ハロゲン化物系輝尽性蛍光体の製造法。

【請求項7】 基本組成式(I)：

★/L～4.5モル/Lの水溶液を調製する工程；上記の水溶液を20～100℃の温度に維持しながら、これに無機弗化物の水溶液と BaX_2 の水溶液とを前者の弗素と後者のBaとの比率を一定に維持しながら連続的もしくは間欠的にを添加して14面体型の希土類賦活アルカリ土類金属弗化ハロゲン化物系蛍光体前駆体結晶の沈殿物を得る工程；上記の前駆体結晶沈殿物を水溶液から分離する工程；そして、分離した前駆体結晶沈殿物を焼結を避けながら焼成する工程。

【請求項8】 無機弗化物が弗化アンモニウムもしくはアルカリ金属の弗化物である請求項7に記載の14面体型希土類賦活アルカリ土類金属弗化ハロゲン化物系輝尽性蛍光体の製造法。

【請求項9】 輝尽性蛍光体を含む蛍光体層を有する放射線像変換パネルにおいて、輝尽性蛍光体が基本組成式(I)：



なくとも一種のアルカリ土類金属を表わし、 M^I はL

3

i、Na、K、Rb及びCsからなる群より選ばれる少なくとも一種のアルカリ金属を表わし、XはCl、Br及びIからなる群より選ばれる少なくとも一種のハロゲンを表わし、LnはCe、Pr、Sm、Eu、Gd、Tb、Tm及びYbからなる群より選ばれる少なくとも一種の希土類元素を表わし、x、yおよびzは、それぞれ $0 \leq x \leq 0.5$ 、 $0 \leq y \leq 0.05$ 、および $0 < z \leq 0.2$ で表わされる範囲の数値を表わす。] で表わされる14面体型希土類賦活アルカリ土類金属弗化ハロゲン化物系輝尽性蛍光体を含むことを特徴とする放射線像変換パネル。

【請求項10】 蛍光体層が、輝尽性蛍光体とそれを分散支持する結合剤とから構成されている請求項9に記載の放射線像変換パネル。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、新規な14面体型の希土類賦活アルカリ土類金属弗化ハロゲン化物系輝尽性蛍光体、その輝尽性蛍光体を製造する方法、そしてその輝尽性蛍光体を用いた放射線像変換パネルに関するものである。

【0002】

【従来の技術】従来の放射線写真法に代わる方法として、たとえば特開昭55-12145号公報に記載されているような輝尽性蛍光体を用いる放射線像記録再生方法が知られている。この方法は、輝尽性蛍光体を含有する放射線像変換パネル（蓄積性蛍光体シート）を利用するもので、被写体を透過した、あるいは被検体から発せられた放射線を該パネルの輝尽性蛍光体に吸収させ、そののちに輝尽性蛍光体を可視光線、赤外線などの電磁波（励起光）で時系列的に励起することにより、該輝尽性蛍光体中に蓄積されている放射線エネルギーを蛍光（輝尽発光）として放出させ、この蛍光を光電的に読み取って電気信号を得、次いで得られた電気信号に基づいて被写体あるいは被検体の放射線画像を可視像として再生するものである。読み取りを終えた該パネルは、残存する画像の消去が行なわれた後、次の撮影のために備えられる。すなわち、放射線像変換パネルは繰り返し使用することができる。

【0003】上記の放射線像記録再生方法によれば、従来の放射線写真フィルムと増感紙との組合せを用いる放射線写真法による場合に比較して、はるかに少ない被曝線量で情報量の豊富な放射線画像を得ることができるという利点がある。さらに、従来の放射線写真法では一回の撮影ごとに放射線写真フィルムを消費するのに対して、この放射線像変換方法では放射線像変換パネルをくり返し使用するので、資源保護、経済効率の面からも有利である。

【0004】輝尽性蛍光体は、放射線を照射した後、励起光を照射すると輝尽発光を示す蛍光体であるが、実用

4

上では、波長が400～900nmの範囲にある励起光によって300～500nmの波長範囲の輝尽発光を示す蛍光体が一般的に利用される。従来より放射線像変換パネルに用いられてきた輝尽性蛍光体の例としては、希土類付活アルカリ土類金属弗化ハロゲン化物系蛍光体を挙げることができる。放射線像記録再生方法に用いられる放射線像変換パネルは、基本構造として、支持体とその表面に設けられた輝尽性蛍光体層とからなるものである。ただし、蛍光体層が自己支持性である場合には必ずしも支持体を必要としない。輝尽性蛍光体層は、通常は輝尽性蛍光体とこれを分散状態で含有支持する結合剤とからなる。ただし、輝尽性蛍光体層としては、蒸着法や焼結法によって形成される結合剤を含まない輝尽性蛍光体の凝集体のみから構成されるものが知られている。また、輝尽性蛍光体の凝集体の間隙に高分子物質が含まれている輝尽性蛍光体層を有する放射線像変換パネルも知られている。これらのいずれの蛍光体層でも、輝尽性蛍光体はX線などの放射線を吸収したのち励起光の照射を受けると輝尽発光を示す性質を有するものであるから、被写体を透過したあるいは被検体から発せられた放射線は、その放射線量に比例して放射線像変換パネルの輝尽性蛍光体層に吸収され、パネルには被写体あるいは被検体の放射線像が放射線エネルギーの蓄積像として形成される。この蓄積像は、上記励起光を照射することにより輝尽発光として放出させることができ、この輝尽発光を光電的に読み取って電気信号に変換することにより放射線エネルギーの蓄積像を画像化することが可能となる。

【0005】なお、輝尽性蛍光体層の表面（支持体に面していない側の表面）には通常、ポリマーフィルムあるいは無機物の蒸着膜などからなる保護膜が設けられていて、蛍光体層を化学的な変質あるいは物理的な衝撃から保護している。

【0006】前記の希土類付活アルカリ土類金属弗化ハロゲン化物系輝尽性蛍光体は、感度が優れ、また放射線像変換パネルとして使用した場合に鮮鋭度の高い放射線再生画像をもたらすため、実用上において優れた輝尽性蛍光体といえることができる。しかしながら、放射線像記録再生方法の実用化が進むにつれて、更に高性能の輝尽性蛍光体への要望が高まっている。そこで、本発明の発明者は、これまでに利用されている希土類付活アルカリ土類金属弗化ハロゲン化物系輝尽性蛍光体の形状を調べると、それらは板状粒子からなっていることに気付いた。すなわち、従来知られている希土類付活アルカリ土類金属弗化ハロゲン化物系輝尽性蛍光体の製造法は、原料化合物のアルカリ土類金属弗化物、弗化物以外のアルカリ土類金属ハロゲン化物、希土類元素のハロゲン化物、弗化アンモニウムなどを一緒に、乾式で混合するか、あるいは水系媒体中に懸濁させて混合したのち、これを必要に応じて焼結防止剤を添加のうえ、焼成し、粉

5

砕する工程からなっていた。従って、従来法では焼成後の粉碎工程が実質的には必須となっており、このようにして得られる蛍光体粒子は大部分が板状の粒子となっていた。

【0007】ところが、板状の輝尽性蛍光体粒子をバインダ樹脂溶液と混合して支持体上に塗布し、乾燥して得られる輝尽性蛍光体層では、その板状輝尽性蛍光体粒子が、添付の図1に見られるように、その板表面と支持体平面と平行になるように配列する傾向がある。そのように蛍光体粒子が配置した蛍光体層を持つ放射線像変換パネルに放射線像を記憶させ、励起光を照射すると、その励起光や、発生する輝尽光が横方面（支持体平面と平行な方向、図1参照）に拡がり易くなり、このため得られる放射線再生画像の鮮鋭度が低下し易くなるとの問題がある。

【0008】上記のような、放射線像記録再生方法にお*



〔但し、 $\text{M}^{\text{I}'}$ はSr及びCaからなる群より選ばれる少なくとも一種のアルカリ土類金属を表わし、 M^{I} はLi、Na、K、Rb及びCsからなる群より選ばれる少なくとも一種のアルカリ金属（NaとKとが特に好ましい）を表わし、XはCl、Br及びIからなる群より選ばれる少なくとも一種のハロゲンを表わし、LnはCe、Pr、Sm、Eu、Gd、Tb、Tm及びYbからなる群より選ばれる少なくとも一種の希土類元素（CeとEuが特に好ましい）を表わし、 x 、 y および z は、 $0 \leq x \leq 0.5$ 、 $0 \leq y \leq 0.05$ 、および $0 < z \leq 0.2$ で表わされる範囲の数値を表わす。〕で表わされる14面体型の形状にある希土類賦活アルカリ土類金属弗化ハロゲン化物系輝尽性蛍光体にある。

【0011】上記の基本組成式（I）で表わされる14面体型の希土類賦活アルカリ土類金属弗化ハロゲン化物系輝尽性蛍光体は下記の工程からなる製造法（以下、製造法Iという）により得ることができる： BaX_2 とLnのハロゲン化物とを含み、そして上記基本組成式

（I）の x が0でない場合には更に $\text{M}^{\text{I}'}$ のハロゲン化物を、そして y が0でない場合には更に M^{I} のハロゲン化物を含み、それらが溶解した後の BaX_2 濃度が1.4モル/L以下の水溶液を調製する工程；上記の水溶液を20～100℃の温度に維持しながら、これに無機弗化物の水溶液を添加して14面体型の希土類賦活アルカリ土類金属弗化ハロゲン化物系蛍光体前駆体結晶の沈殿物を得る工程；上記の前駆体結晶沈殿物を水溶液から分離する工程；そして、分離した前駆体結晶沈殿物を焼結を避けながら焼成する工程。

【0012】あるいは、上記の基本組成式（I）で表わされる14面体型の希土類賦活アルカリ土類金属弗化ハロゲン化物系輝尽性蛍光体は下記の工程からなる製造法（以下、製造法IIという）によっても得ることができる：ハロゲン化アンモニウム（ NH_4Br または NH_4

6

*ける放射線再生画像の鮮鋭度の低下を抑制するためには、特開昭62-86086号公報に開示されている略立方体の輝尽性蛍光体粒子を用いることが考えられる。しかしながら、上記公報に開示されている略立方体の輝尽性蛍光体粒子の製法は、工業的に利用するには、その再現性が充分といえない。

【0009】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、放射線像記録再生方法に利用した場合において、より向上した鮮鋭度を示す希土類付活アルカリ土類金属弗化ハロゲン化物系輝尽性蛍光体を提供することを目的とするものである。

【0010】

【課題を解決するための手段】本発明は、基本組成式（I）：

（I）とLnのハロゲン化物とを含み、そして上記基本組成式（I）の x が0でない場合には更に $\text{M}^{\text{I}'}$ のハロゲン化物を、そして y が0でない場合には更に M^{I} のハロゲン化物を含み、それらが溶解した後のハロゲン化アンモニウム濃度が2.5モル/L～4.5モル/Lの水溶液を調製する工程；上記の水溶液を20～100℃の温度に維持しながら、これに無機弗化物の水溶液と BaX_2 の水溶液とを前者の弗素と後者のBaとの比率を一定に維持しながら連続的もしくは間欠的にを添加して14面体型の希土類賦活アルカリ土類金属弗化ハロゲン化物系蛍光体前駆体結晶の沈殿物を得る工程；上記の前駆体結晶沈殿物を水溶液から分離する工程；そして、分離した前駆体結晶沈殿物を焼結を避けながら焼成する工程。

【0013】前記の基本組成式（I）で表わされる14面体型の希土類賦活アルカリ土類金属弗化ハロゲン化物系輝尽性蛍光体は放射線像変換パネルの蛍光体層を形成するための輝尽性蛍光体材料として有利に用いることができる。

【0014】本発明の14面体型の希土類賦活アルカリ土類金属弗化ハロゲン化物系輝尽性蛍光体は、正六面体と正八面体との中間多面体であり、通常は、アスペクト比は1.0～5.0の範囲にある。前記の製造法Iは、アスペクト比が1.0～2.0のものを製造するのに適しており、一方、後者の製造法IIは、アスペクト比が2.0～5.0（2.0は含まず）のものを製造するのに適している。アスペクト比が1.0～2.0のものの代表的な形状を示す写真を、添付の図2、図3そして図4に示す。また、アスペクト比が2.0～5.0のものの代表的な形状を示す写真を、添付の図5と図6とに示す。

【0015】本発明の基本組成式（I）で表わされる14面体型の希土類賦活アルカリ土類金属弗化ハロゲン化物系輝尽性蛍光体は、上記のように、 BaX_2 とLnの

7

ハロゲン化物とを含み、そして上記基本組成式(1)のxが0でない場合にはさらにM^{II}のハロゲン化物を、そしてyが0でない場合には更にM^Iのハロゲン化物を含み、それらが溶解した後のBaX₂濃度が1.4モル/L以下の水溶液を調製する工程；上記の水溶液を20～100℃の温度に維持しながら、これに無機弗化物の水溶液を添加して14面体型の希土類賦活アルカリ土類金属弗化ハロゲン化物系蛍光体前駆体結晶の沈殿物を得る工程；上記の前駆体結晶沈殿物を水溶液から分離する工程；そして、分離した前駆体結晶沈殿物を焼結を避けながら焼成する工程からなる製造法(製造法I)を利用して製造することができる。まず、この製造法を詳しく説明する。

【0016】最初に、水系媒体中を用いて弗素化合物以外の原料化合物を溶解させる。すなわち、BaX₂とLnのハロゲン化物、そして必要により更にM^{II}のハロゲン化物、そして更にM^Iのハロゲン化物を水系媒体中に入れ十分に混合し、溶解させて、それらが溶解した水溶液を調製する。ただし、BaX₂濃度が1.4モル/L以下となるように、BaX₂濃度と水系溶媒との量比を調整しておく。このとき、所望により、少量の酸、アンモニア、アルコール、水溶性高分子ポリマー、水不溶性金属酸化物微粒子粉体などを添加してもよい。この水溶液(反応母液)は20～100℃に維持される。

【0017】次に、この20～100℃に維持され、攪拌されている水溶液に、無機弗化物(弗化アンモニウム、アルカリ金属の弗化物など)の水溶液をポンプ付きのパイプなどを用いて注入する。この注入は、攪拌が特に激しく実施されている領域部分に行なうのが好ましい。この無機弗化物水溶液の反応母液への注入によって、前記の基本組成式(1)に該当する14面体型の希土類賦活アルカリ土類金属弗化ハロゲン化物系蛍光体前駆体結晶が沈殿する。

【0018】次に、上記の蛍光体前駆体結晶を、濾過、遠心分離などによって溶媒から分離し、メタノールなどによって十分に洗浄し、乾燥する。この乾燥蛍光体前駆体結晶に、アルミナ微粉末、シリカ微粉末などの焼結防止剤を添加、混合し、結晶表面に焼結防止剤微粉末を均一に付着させる。なお、焼成条件を選ぶことによって焼結防止剤の添加を省略することも可能である。次に、蛍光体前駆体の結晶を、石英ボート、アルミナルツボ、石英ルツボなどの耐熱性容器に充填し、電気炉の炉芯に入れて焼成を行なう。焼成温度は400～1300℃の範囲が適当であって、500～1000℃の範囲が好ましい。焼成時間は蛍光体原料混合物の充填量、焼成温度及び炉からの取出し温度などによっても異なるが、一般には0.5～12時間が適当である。焼成雰囲気としては、窒素ガス雰囲気、アルゴンガス雰囲気などの中性雰囲気、あるいは少量の水素ガスを含有する窒素ガス雰囲気、一酸化炭素を含有する二酸化炭素雰囲気などの弱還

8

元性雰囲気、あるいは微量酸素導入雰囲気が利用される。

【0019】上記の焼成によって目的の14面体型希土類賦活アルカリ土類金属弗化ハロゲン化物系輝尽性蛍光体が得られる。

【0020】本発明の基本組成式(1)で表わされる14面体型の希土類賦活アルカリ土類金属弗化ハロゲン化物系輝尽性蛍光体は、前記のように、ハロゲン化アンモニウム(NH₄BrまたはNH₄Cl)とLnのハロゲン化物とを含み、そして上記基本組成式(1)のxが0でない場合には更にM^{II}のハロゲン化物を、そしてyが0でない場合には更にM^Iのハロゲン化物を含み、それらが溶解した後のハロゲン化アンモニウム濃度が2.5モル/L～4.5モル/Lの水溶液を調製する工程；この水溶液を20～100℃の温度に維持しながら、これに無機弗化物の水溶液とBaX₂の水溶液とを前者の弗素と後者のBaとの比率を一定に維持しながら連続的もしくは間欠的にを添加して14面体型の希土類賦活アルカリ土類金属弗化ハロゲン化物系蛍光体前駆体結晶の沈殿物を得る工程；この前駆体結晶沈殿物を水溶液から分離する工程；そして分離した前駆体結晶沈殿物を焼結を避けながら焼成する工程からなる製造法(製造法II)を利用して製造することができる。次に、この製造法を詳しく説明する。

【0021】まず、水系媒体中を用いてBaX₂と弗素化合物とを除く原料化合物、そしてハロゲン化アンモニウム(NH₄BrまたはNH₄Cl)を溶解させる。すなわち、ハロゲン化アンモニウムとLnのハロゲン化物、そして必要により更にM^{II}のハロゲン化物、そして更にM^Iのハロゲン化物を水系媒体中に入れ十分に混合し、溶解させて、それらが溶解した水溶液を調製する。ただし、ハロゲン化アンモニウムの濃度が2.5モル/L～4.5モル/Lの範囲に入るように、ハロゲン化アンモニウムと水との量比を調整しておく。このとき、所望により、少量の酸、アンモニア、アルコール、水溶性高分子ポリマー、水不溶性の金属酸化物微粒子粉体などを添加してもよい。この水溶液(反応母液)は20～100℃に維持される。

【0022】次に、この20～100℃に維持され、攪拌されている水溶液に、無機弗化物(弗化アンモニウム、アルカリ金属の弗化物など)の水溶液とBaX₂の水溶液とを同時に、無機弗化物の弗素と後者のBaX₂との比率を一定に維持するように調節しながら連続的もしくは間欠的に、ポンプ付きのパイプなどを用いて注入する。この注入は、攪拌が特に激しく実施されている領域部分に行なうのが好ましい。このように、蛍光体結晶生成中にBaイオンが過剰にならないように配慮して反応を進行させることによって、前記の基本組成式(1)に該当する14面体型の希土類賦活アルカリ土類金属弗化ハロゲン化物系蛍光体前駆体結晶が沈殿する。

【0023】次に、蛍光体前駆体結晶を、製造法1の場合と同様に、溶媒から分離し、次いで焼成を行なうことによって、目的の14面体型希土類賦活アルカリ土類金属弗化ハロゲン化物系輝尽性蛍光体が得られる。

【0024】次に、本発明の放射線像変換パネルの製造法について述べる。

【0025】本発明の放射線像変換パネルの輝尽性蛍光体層は、前記基本組成式(1)で表わされる14面体型希土類賦活アルカリ土類金属弗化ハロゲン化物系輝尽性

蛍光体を含む層であり、通常は、輝尽性蛍光体とこれを分散状態で含有支持する結合剤とからなるものである。なお、蛍光体層中には更に、他の輝尽性蛍光体および/または着色剤などの添加剤が含まれていてもよい。

【0026】次に、蛍光体層が輝尽性蛍光体とこれを分散状態で含有支持する結合剤とからなる場合を例にとり、本発明の放射線像変換パネルを製造する方法を説明する。

【0027】蛍光体層は、次のような公知の方法により支持体上に形成することができる。まず、輝尽性蛍光体と結合剤とを溶剤に加え、これを十分に混合して、結合剤溶液中に輝尽性蛍光体が均一に分散した塗布液を調製する。塗布液における結合剤と輝尽性蛍光体との混合比は、目的とする放射線像変換パネルの特性、蛍光体の種類などによって異なるが、一般には結合剤と蛍光体との混合比は、1:1乃至1:100(重量比)の範囲から選ばれ、そして特に1:8乃至1:40(重量比)の範囲から選ぶのが好ましい。上記のようにして調製された蛍光体と結合剤とを含有する塗布液を、次に、支持体の表面に均一に塗布することにより塗膜を形成する。この塗布操作は、通常の塗布手段、たとえば、ドクターブレード、ロールコーター、ナイフコーターなどを用いることにより行なうことができる。

【0028】支持体としては、従来の放射線像変換パネルの支持体として公知の材料から任意に選ぶことができる。公知の放射線像変換パネルにおいて、支持体と蛍光体層の結合を強化するため、あるいは放射線像変換パネルとしての感度もしくは画質(鮮鋭度、粒状性)を向上させるために、蛍光体層が設けられる側の支持体表面にゼラチンなどの高分子物質を塗布して接着性付与層としたり、あるいは二酸化チタンなどの光反射性物質からなる光反射層、もしくはカーボンブラックなどの光吸収性物質からなる光吸収層などを設けることが知られている。本発明において用いられる支持体についても、これらの各種の層を設けることができ、それらの構成は所望の放射線像変換パネルの目的、用途などに応じて任意に選択することができる。さらに特開昭58-200200号公報に記載されているように、得られる画像の鮮鋭度を向上させる目的で、支持体の蛍光体層側の表面(支持体の蛍光体層側の表面に接着性付与層、光反射層また

は光吸収層などが設けられている場合には、その表面を意味する)には微小凹凸が形成されていてもよい。

【0029】上記のようにして支持体上に塗膜を形成したのち塗膜を乾燥して、支持体上への輝尽性蛍光体層の形成を完了する。蛍光体層の層厚は、目的とする放射線像変換パネルの特性、蛍光体の種類、結合剤と蛍光体との混合比などによって異なるが、通常は20μm乃至1mmとする。ただし、この層厚は50乃至500μmとするのが好ましい。なお、輝尽性蛍光体層は、必ずしも上記のように支持体上に塗布液を直接塗布して形成する必要はなく、たとえば、別に、ガラス板、金属板、プラスチックシートなどのシート上に塗布液を塗布し乾燥することにより蛍光体層を形成したのち、これを、支持体上に押圧するか、あるいは接着剤を用いるなどして支持体と蛍光体層とを接合してもよい。

【0030】前述のように、通常は蛍光体層の上に保護膜が付設される。保護膜としては、セルロース誘導体やポリメチルメタクリレートなどのような透明な有機高分子物質を適当な溶媒に溶解して調製した溶液を蛍光体層の上に塗布することで形成されたもの、あるいはポリエチレンテレフタレートなどの有機高分子フィルムや透明なガラス板などの保護膜形成用シートを別に形成して蛍光体層の表面に適当な接着剤を用いて設けたもの、あるいは無機化合物を蒸着などによって蛍光体層上に成膜したものなどが用いられる。また、有機溶媒可溶性のフッ素系樹脂の塗布膜により形成され、パーフルオロオレフィン樹脂粉末もしくはシリコーン樹脂粉末を分散、含有させた保護膜であってもよい。

【0031】なお、得られる画像の鮮鋭度を向上させることを目的として、本発明の放射線像変換パネルを構成する上記各層の少なくとも一つの層が励起光を吸収し、輝尽発光光は吸収しないような着色剤によって着色されていてもよく、独立した着色中間層を設けてもよい(特公昭54-23400号公報参照)。

【0032】上記の方法により、支持体上に、前記基本組成式(1)で表わされる14面体型希土類賦活アルカリ土類金属弗化ハロゲン化物系輝尽性蛍光体とこれを分散状態で含有支持する結合剤とからなる蛍光体層が付設されてなる本発明の放射線像変換パネルを製造することができる。

【0033】

【実施例】

【実施例1】ユーロピウム付活弗化臭化バリウムの輝尽性蛍光体前駆体を合成するために、BaBr₂水溶液(2.5モル/L)1200mL、EuBr₃水溶液(0.2モル/L)40mL、および水1760mLを4000mLの容積の反応器に入れた。この反応器中の反応母液(BaBr₂濃度が1.0モル/L)を60℃に保温し、直径60mmのスクリュ型攪拌羽根を500rpmで回転させて、反応母液を攪拌した。弗化アン

11

モニウム水溶液（10モル／mL）150mLと水150mLとを混合し、この混合液300mLを、上記の攪拌下に保温している反応母液中にローラーポンプを用いて5mL／分の送液速度で注入し、沈殿物を生成させた。注入の完了後も保温と攪拌を2時間続けて沈殿物の熟成を行なった。次に沈殿物を濾別し、メタノール2Lで洗浄した。次いで、洗浄した沈殿物を取り出し、120℃で4時間真空乾燥させてユーロピウム付活弗化臭化バリウムの結晶を約330g得た。得られた結晶を走査型電子顕微鏡で観察したところ、その大部分が14面体の結晶であった。次に、この結晶を光回折型粒子サイズ分布測定器（堀場製作所株式会社製：LA-500）で測定したところ、平均結晶サイズは5.0μmであることが確認された。

【0034】上記の結晶に、焼成時の焼結による粒子形状形状の変化や粒子間融着による粒子サイズ分布の変化を防止するために、アルミナの超微粒子粉体を1重量%添加し、ミキサーで十分に攪拌して、結晶表面にアルミナの超微粒子粉体を均一に付着させた。これを100g取って石英ボートに充填し、チューブ炉を用いて、窒素ガス雰囲気中、850℃で2時間焼成してユーロピウム付活弗化臭化バリウム蛍光体粒子（BaFBr：0.005Eu²⁺）を得た。得られた蛍光体粒子を走査型電子顕微鏡で観察したところ、その大部分が原料結晶と同じく14面体の形状にあった。この蛍光体の電子顕微鏡による倍率2000倍、5000倍、10000倍の写真をそれぞれ図2、図3、図4として図面に示す。次いで、この蛍光体粒子を光回折型粒子サイズ分布測定器で測定したところ、平均粒子サイズは原料結晶と同じく5.0μmであることが確認された。また、アスペクト比は1.0～1.2であった。

【0035】【実施例2】BaBr₂水溶液（2.5モル／L）1500mL、EuBr₃水溶液（0.2モル／L）50mL、及び水1450mLからなる反応母液（BaBr₂濃度が1.25モル／L）を用い、これに注入する混合液を、弗化アンモンニウム水溶液（10モル／mL）190mLと水190mLとから調製した以外は実施例1と同様な操作を行ない、ユーロピウム付活弗化臭化バリウムの結晶を約420g得た。得られた結晶を走査型電子顕微鏡で観察したところ、その大部分が14面体の結晶であった。また、この結晶の平均結晶サイズは3.5μmであることが確認された。上記の結晶に、実施例1と同様にアルミナ超微粒子粉体を添加したのち焼成してユーロピウム付活弗化臭化バリウム蛍光体粒子（BaFBr：0.005Eu²⁺）を得た。得られた蛍光体粒子を走査型電子顕微鏡で観察したところ、その大部分が原料結晶と同じく14面体の形状にあった。また、平均粒子サイズも原料結晶と同じく3.5μmであることが確認された。

【0036】【実施例3】BaBr₂水溶液（2.5モ

12

ル／L）1200mL、EuBr₃水溶液（0.2モル／L）40mL、KBr29.8g、および水1760mLからなる反応母液（BaBr₂濃度が1.0モル／L）を用いた以外は実施例1と同様な操作を行ない、カリウム添加ユーロピウム付活弗化臭化バリウムの結晶を約330g得た。得られた結晶を走査型電子顕微鏡で観察したところ、その大部分が14面体の結晶であった。また、この結晶の平均結晶サイズは4.7μmであることが確認された。上記の結晶に実施例1と同様にアルミナ超微粒子粉体を添加したのち焼成してカリウム添加ユーロピウム付活弗化臭化バリウム蛍光体粒子（BaFBr：0.0002K, 0.005Eu²⁺）を得た。得られた蛍光体粒子を走査型電子顕微鏡で観察したところ、その大部分が原料結晶と同じく14面体の形状にあった。また、平均粒子サイズも原料結晶と同じく4.7μmであることが確認された。

【0037】【実施例4】BaBr₂水溶液（2.5モル／L）1200mL、EuBr₃水溶液（0.2モル／L）40mL、CaBr₂・2H₂Oを0.85g、及び水1760mLからなる反応母液（BaBr₂濃度が1.0モル／L）を用いた以外は実施例1と同様な操作を行ない、カルシウム添加ユーロピウム付活弗化臭化バリウムの結晶を約330g得た。得られた結晶を走査型電子顕微鏡で観察したところ、その大部分が14面体の結晶であった。次いで、この結晶の平均結晶サイズは4.9μmであることが確認された。上記の結晶に、実施例1と同様にアルミナ超微粒子粉体を添加したのち焼成してカルシウム添加ユーロピウム付活弗化臭化バリウム蛍光体粒子（BaFBr：0.002Ca, 0.005Eu²⁺）を得た。得られた蛍光体粒子を走査型電子顕微鏡で観察したところ、その大部分が原料結晶と同じく14面体の形状にあり、平均粒子サイズも原料結晶と同じく4.9μmであることが確認された。

【0038】【実施例5】BaBr₂水溶液（2.5モル／L）1200mL、CeBr₃水溶液（0.2モル／L）40mL、及び水1760mLからなる反応母液（BaBr₂濃度が1.0モル／L）を用いた以外は実施例1と同様な操作を行ない、セリウム付活弗化臭化バリウムの結晶を約330g得た。得られた結晶を走査型電子顕微鏡で観察したところ、その大部分が14面体の結晶であった。次いで、この結晶の平均結晶サイズは5.2μmであることが確認された。上記の結晶に、実施例1と同様にアルミナ超微粒子粉体を添加したのち焼成してセリウム付活弗化臭化バリウム蛍光体粒子（BaFBr：0.005Ce³⁺）を得た。得られた蛍光体粒子を走査型電子顕微鏡で観察したところ、その大部分が原料結晶と同じく14面体の形状にあった。また、平均粒子サイズも原料結晶と同じく5.2μmであることが確認された。

【0039】【実施例6】反応母液に注入する混合液

13

を、弗化カリウム水溶液（2.5モル／mL）300mLに替えた以外は実施例1と同様な操作を行ない、カリウム添加ユーロピウム付活弗化臭化バリウムの結晶を約160g得た。得られた結晶を走査型電子顕微鏡で観察したところ、その大部分が14面体の結晶であった。また、この結晶の平均結晶サイズは3.2μmであることが確認された。上記の結晶に実施例1と同様にアルミナ超微粒子粉体を添加したのち焼成してカリウム添加ユーロピウム付活弗化臭化バリウム蛍光体粒子（BaFBr：0.0003K，0.005Eu²⁺）を得た。得られた蛍光体粒子を走査型電子顕微鏡で観察したところ、その大部分が原料結晶と同じく14面体の形状にあった。また、平均粒子サイズも原料結晶と同じく3.2μmであることが確認された。

【0040】[実施例7] NH₄Br水溶液（4.5モル／L）2700mL、EuBr₃水溶液（0.2モル／L）15mL、および水285mLを4000mLの容積の反応器に入れた。この反応器中の反応母液を60℃に保温し、直径60mmのスクリュウ型攪拌羽根を500rpmで回転させて、反応母液を攪拌した。次に、弗化アンモニウム水溶液（10モル／mL）60mLと水180mLとを混合し、混合液240mLを調製した。前記の攪拌下に保温している反応母液中に、ローラーポンプを用いて5mL／分の送液速度で臭化バリウム水溶液（2.5モル／L）120mLを注入し、次いで臭化バリウム水溶液（2.5モル／L）120mLと前記の弗化アンモニウム水溶液混合物とを一緒に同じく5mL／分の注入速度で注入し、沈殿物を生成させた。注入の完了後も保温と攪拌を2時間続けて沈殿物の熟成を行なった。次に沈殿物を濾別し、メタノール2Lで洗浄した。次いで、洗浄した沈殿物を取り出し、120℃で4時間真空乾燥させてユーロピウム付活弗化臭化バリウムの結晶を約120g得た。得られた結晶を走査型電子顕微鏡で観察したところ、その大部分が14面体の結晶であった。次いで、この結晶を測定したところ、平均結晶サイズは4.8μmであることが確認された。

【0041】上記の結晶に、実施例1と同様にアルミナ超微粒子粉体を添加したのち焼成してユーロピウム付活弗化臭化バリウム蛍光体粒子（BaFBr：0.005Eu²⁺）を得た。得られた蛍光体粒子を走査型電子顕微鏡で観察したところ、その大部分が原料結晶と同じく14面体の形状にあった。また、平均粒子サイズも原料結晶と同じく4.8μmであることが確認された。

【0042】[実施例8] ユーロピウム付活弗化臭化バリウムの結晶を生成させる際の反応器内の反応母液中への混合液の注入を、攪拌羽根の周囲に設けた混合室を行なった以外は実施例1と同様にして操作し、約330gの結晶を得た。得られた結晶を走査型電子顕微鏡で観察したところ、その大部分が14面体の結晶であった。また、この結晶の平均結晶サイズは5.0μmであること

14

が確認された。上記の結晶に、実施例1と同様にアルミナ超微粒子粉体を添加したのち焼成してユーロピウム付活弗化臭化バリウム蛍光体粒子（BaFBr：0.005Eu²⁺）を得た。得られた蛍光体粒子を走査型電子顕微鏡で観察したところ、その大部分が原料結晶と同じく14面体の形状にあった。また、平均粒子サイズも原料結晶と同じく5.0μmであることが確認された。なお、この蛍光体粒子の粒子形状の単一性は、実施例1で得られた蛍光体粒子よりも向上していた。

10 【0043】[実施例9] 実施例1で得たユーロピウム付活弗化臭化バリウムの結晶の焼成の際の雰囲気、窒素ガスと酸素ガスとの混合雰囲気（酸素分圧：2トル）に替えた以外は実施例1と同様にして焼成操作を行ないユーロピウム付活弗化臭化バリウム蛍光体粒子を得た。得られた蛍光体粒子を走査型電子顕微鏡で観察したところ、その大部分が原料結晶と同じく14面体の形状にあった。この蛍光体粒子の平均粒子サイズは原料結晶と同じく5.0μmであることが確認された。

20 【0044】上記の結晶に、実施例1と同様にアルミナ超微粒子粉体を添加したのち焼成してユーロピウム付活弗化臭化バリウム蛍光体粒子（BaFBr：0.005Eu²⁺）を得た。得られた蛍光体粒子を走査型電子顕微鏡で観察したところ、その大部分が原料結晶と同じく14面体の形状にあった。また、平均粒子サイズも原料結晶と同じく5.0μmであることが確認された。

30 【0045】[実施例10] NH₄Br水溶液（3.0モル／L）2000mL、EuBr₃水溶液（0.2モル／L）12.5mL、CaBr₂・2H₂O 1.18g、およびKBr 19.7gを4000mLの容積の反応器に入れた。この反応器中の反応母液を60℃に保温し、直径60mmのスクリュウ型攪拌羽根を500rpmで回転させて、反応母液を攪拌した。次に、弗化アンモニウム水溶液（10モル／mL）50mLと臭化バリウム水溶液（2.5モル／L）200mLとを、前記の攪拌下に保温している反応母液中に、高送給精度シリンダポンプを用いて、それぞれ1mL／分と4mL／分の送液速度で注入し、沈殿物を生成させた。注入の完了後も保温と攪拌とを2時間続けて沈殿物の熟成を行なった。次に沈殿物を濾別し、メタノール2Lで洗浄した。次いで、洗浄した沈殿物を取り出し、120℃で4時間真空乾燥させてカリウム・カルシウム添加ユーロピウム付活弗化臭化バリウムの結晶を約110g得た。得られた結晶を走査型電子顕微鏡で観察したところ、その大部分が14面体の結晶であった。次いで、この結晶を測定したところ、アスペクト比約3の柱状結晶であることが確認された。

50 【0046】上記の結晶に実施例1と同様にアルミナ超微粒子粉体を添加したのち焼成してカリウム・カルシウム添加ユーロピウム付活弗化臭化バリウム蛍光体粒子（BaFBr：0.0002K，0.01Ca，0.005Eu²⁺）を

得た。得られた蛍光体粒子を走査型電子顕微鏡で観察したところ、その大部分が原料結晶と同じく14面体の形状にあった。この蛍光体粒子の電子顕微鏡写真を図5

(倍率:500倍)と図6(倍率:1500倍)とに示す。また、アスペクト比も同じく約3であることが確認された。

【0047】次に放射線像変換パネルの製造例を示す。

【実施例11】蛍光体層形成材料として、実施例3で得た14面体のカリウム添加ユーロピウム付活弗化臭化バリウム蛍光体(BaFX:0.0003K, 0.005Eu)356g、ポリウレタン樹脂(住友バイエルウレタン(株)製、デスマラック4125)15.8g、ビスフェノールA型エポキシ樹脂2.0gをメチルエチルケトン・トルエン(1:1)混合溶媒に添加し、プロペラミキサーによって分散し、粘度25~30PSの塗布液を調製した。この塗布液をドクターブレードを用いて下塗り付ポリエチレンテレフタレートフィルム上に塗布したのち、100℃で15分間乾燥させて、種々の厚さの蛍光体層を形成した。

【0048】次に、保護膜形成材料として、フッ素系樹脂:フルオロオレフィン-ビニルエーテル共重合体(旭硝子(株)製ルミフロンLF100)70g、架橋剤:イソシアネート(住友バイエルウレタン(株)製デスモジュールZ4370)25g、ビスフェノールA型エポキシ樹脂5g、およびシリコン樹脂微粉末(KMP-590、信越化学工業(株)製、粒子径1~2μm)10gをトルエン-イソプロピルアルコール(1:1)混合溶媒に添加し、塗布液を作った。この塗布液を上記のようにして予め形成しておいた蛍光体層上にドクターブレードを用いて塗布し、次に120℃で30分間熱処理して熱硬化させるとともに乾燥し、厚さ10μmの保護膜を設けた。以上に記載の方法により、種々の厚さの輝尽性蛍光体層を有する放射線像変換パネルを得た。

【0049】[放射線像変換パネルの評価] 実施例11で得られた放射線像変換パネルに管電圧80KVpのX線をCTFチャートを通して照射したのちHe-Neレーザー光(波長:632.8nm)で走査して蛍光体粒子を励起し、蛍光体層から放射される輝尽発光を受光器(分光感度S-5の光電子増倍管)で受光して電気信号に変換し、これを画像再生装置によって画像として再生して表示装置にCTFチャートの画像を得た。得られた画像からコントラスト伝達関数(CTF)を測定して、空間周波数2サイクル(lp)/mmにおけるCTF値で表示した。

【0050】種々の厚さを有する輝尽性蛍光体層を有する本発明の放射線像変換パネルについて得られたCTF値をグラフの形で図7に示す。また、比較用として、従

来の輝尽性蛍光体の代表的な製法(構成成分と一緒に混合して得た水性懸濁液から製造する方法)に従ってカリウム添加ユーロピウム付活弗化臭化バリウム輝尽性蛍光体粒子を得て、これを用いて同様な方法で製造した放射線像変換パネルについてのCTF値も測定した。その測定結果も図7に併せて図示した。

【0051】図7の結果から、本発明の放射線像変換パネルが向上した鮮鋭度を示すことがわかる。これは、本発明の14面体型希土類賦活アルカリ土類金属弗化ハロゲン化物系輝尽性蛍光体が、蛍光体層中で図8に示すように、方向性の少ない配列を示すため、励起光そして輝尽発光の好ましくない横方向への拡がり低減するためと考えられる。

【0052】

【発明の効果】本発明の14面体型希土類賦活アルカリ土類金属弗化ハロゲン化物系輝尽性蛍光体を用いた放射線像変換パネルは特に向上した鮮鋭度を示し、放射線像記録再生方法に有利に利用できる。

【図面の簡単な説明】

【図1】放射線像変換パネルの蛍光体層中における従来の板状希土類賦活アルカリ土類金属弗化ハロゲン化物系輝尽性蛍光体の配列と、その蛍光体層内の光伝導の方向を模式的に示す図。

【図2】本発明の14面体型希土類賦活アルカリ土類金属弗化ハロゲン化物系輝尽性蛍光体の電子顕微鏡写真の例を示す図。

【図3】本発明の14面体型希土類賦活アルカリ土類金属弗化ハロゲン化物系輝尽性蛍光体の電子顕微鏡写真(図2の拡大写真)の例を示す図。

【図4】本発明の14面体型希土類賦活アルカリ土類金属弗化ハロゲン化物系輝尽性蛍光体の電子顕微鏡写真(図3の拡大写真)の例を示す図。

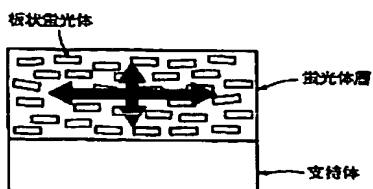
【図5】本発明の14面体型希土類賦活アルカリ土類金属弗化ハロゲン化物系輝尽性蛍光体の電子顕微鏡写真の例を示す図。

【図6】本発明の14面体型希土類賦活アルカリ土類金属弗化ハロゲン化物系輝尽性蛍光体の電子顕微鏡写真(図5の拡大写真)の例を示す図。

【図7】本発明の14面体型希土類賦活アルカリ土類金属弗化ハロゲン化物系輝尽性蛍光体を用いた放射線像変換パネルおよび従来の板状の希土類賦活アルカリ土類金属弗化ハロゲン化物系輝尽性蛍光体を用いた放射線像変換パネルが示す鮮鋭度の傾向を示す図。

【図8】放射線像変換パネルの蛍光体層中における本発明の14面体型希土類賦活アルカリ土類金属弗化ハロゲン化物系輝尽性蛍光体の配列と、その蛍光体層内の光伝導の方向を模式的に示す図。

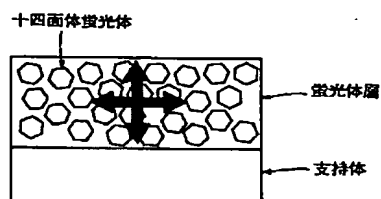
【図1】



【図2】

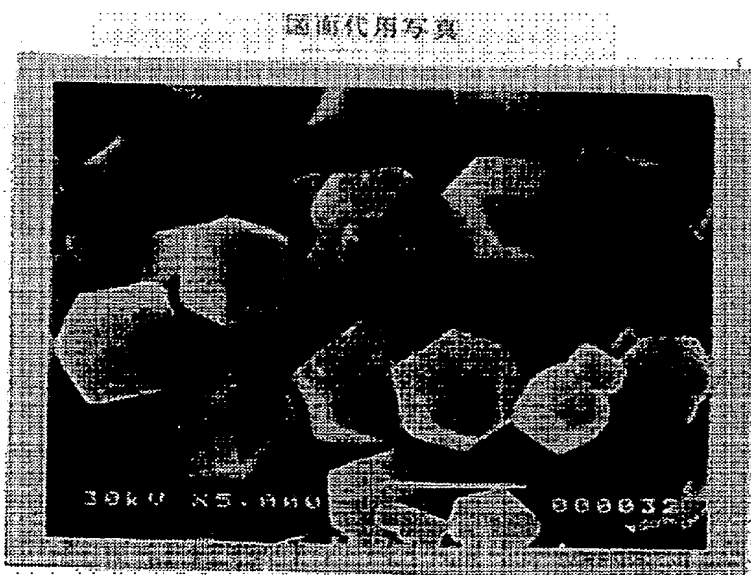


【図8】



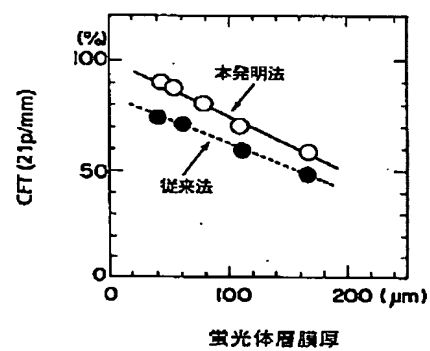
写真

【図3】



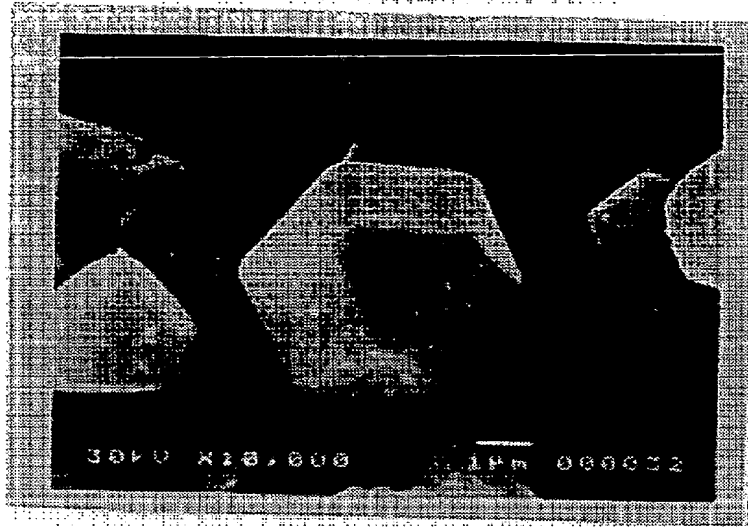
写真

【図7】



【図4】

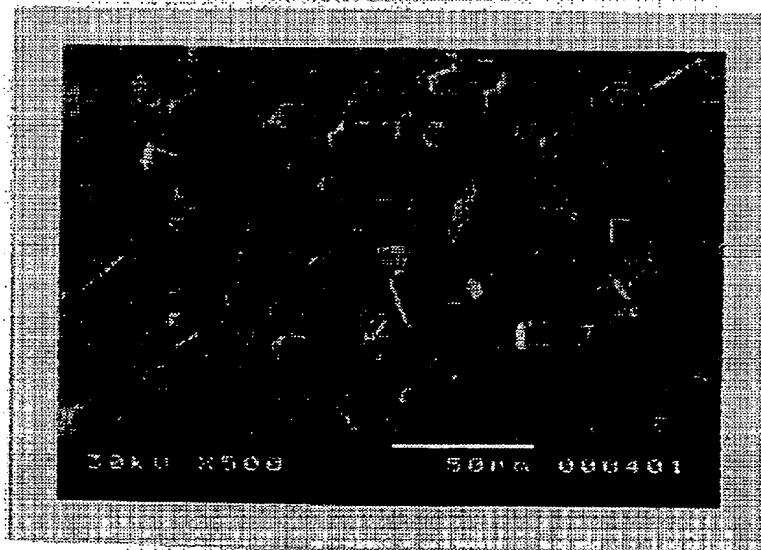
図面代用写真



写 真

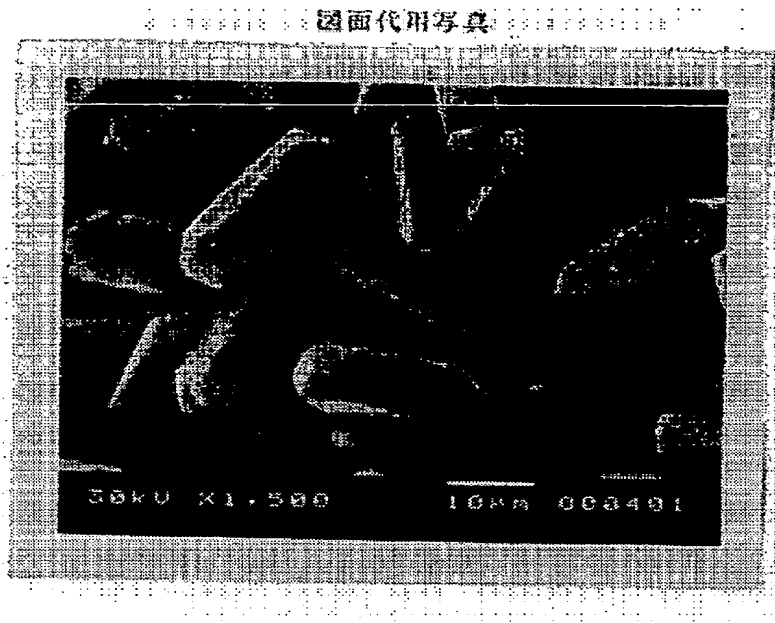
【図5】

図面代用写真



写 真

【図6】



写真

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

☒ **BLACK BORDERS**

☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**

☒ **FADED TEXT OR DRAWING**

☒ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**

☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**

☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**

☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**

☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**

☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**

☐ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.